PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/44799

C08F 10/06, 4/642, C07F 17/00

A1

DE

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

3. August 2000 (03.08.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/00471

(22) Internationales Anmeldedatum: 22. Januar 2000 (22.01.00)

(81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

199 03 306.4

28. Januar 1999 (28.01.99)

Veröffentlicht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR

GMBH [DE/DE]; D-55116 Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHOTTEK, Jörg [DE/DE]; Mühlgasse 3, D-60486 Frankfurt (DE). KRATZER, Roland [DE/DE]; Richard-Wagner-Str. 20, D-65830 Kriftel (DE). WINTER, Andreas [DE/DE]; Taunusblick 10, D-61479 Glashütten (DE). FRAAIJE, Volker [DE/DE]; Rüsterstrasse 15, D-60325 Frankfurt (DE). BREKNER, Michael-Joachim [DE/DE]; Geisenheimerstr. 90, D-60529 Frankfurt (DE). OBERHOFF, Markus [DE/DE]; Taunusstr. 15, D-55118 Mainz (DE).

(74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: ORGANOMETAL COMPOUND, CATALYST SYSTEM CONTAINING SAID ORGANOMETAL COMPOUND AND ITS

(54) Bezeichnung: ORGANOMETALLVERBINDUNG, KATALYSATORSYSTEM ENTHALTEND DIESE ORGANOMETAL-LVERBINDUNG UND SEINE VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention relates to specifically substituted metallocenes and to corresponding highly active supported catalyst systems. According to the invention, said catalyst systems are used for olefin polymerization. The invention also relates to a method for producing said systems and to polymers produced with said supported catalyst systems.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft speziell substituierte Metallocene und entsprechende hochaktive geträgerte Katalysatorsysteme, die vorteilhaft bei der Olefinpolymerisation eingesetzt werden können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Polymere, die mit den geträgerten Katalysatorsystemen hergestellt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	1E	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten vo
CA	Kanada	ſΤ	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
СМ	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
cz	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	IJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 00/44799 PCT/EP00/00471

Organometallverbindung, Katalysatorsystem enthaltend diese Organometallverbindung und seine Verwendung.

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft speziell substituierte Metallocene und entsprechende hochaktive geträgerte Katalysatorsysteme, die vorteilhaft bei der Olefinpolymerisation eingesetzt werden

- 10 können und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Polymere, die mit den geträgerten Katalysatorsystemen hergestellt werden.

 Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe von löslichen, homogenen Katalysatorsystemen, bestehend aus einer Übergangsmetallkomponente vom Typ eines Metallocens und einer Cokata-
- 15 lysator-Komponente vom Typ eines Aluminoxans, einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung sind bekannt. Diese Katalysatoren liefern bei hoher Aktivität Polymere und Copolymere mit enger Molmassenverteilung.
- 20 Bei Polymerisationsverfahren mit löslichen, homogenen Katalysatorsystemen bilden sich starke Beläge an Reaktorwänden und Rührer aus, wenn das Polymer als Feststoff anfällt. Diese Beläge entstehen immer dann durch Agglomeration der Polymerpartikel, wenn Metallocen und/oder Cokatalysator gelöst in der
- 25 Suspension vorliegen. Derartige Beläge in den Reaktorsystemen müssen regelmäßig entfernt werden, da diese rasch erhebliche Stärken erreichen, eine hohe Festigkeit besitzen und den Wärmeaustausch zum Kühlmedium verhindern. Industriell in modernen Polymerisationsverfahren, beispielsweise in flüssigem Monomer
- 30 oder in der Gasphase, sind solche homogenen Katalysatorsysteme nicht einsetzbar.

Zur Vermeidung von Belagsbildung im Reaktor sind geträgerte Katalysatorsysteme vorgeschlagen worden, bei denen das Metallocen 35 und/oder die als Cokatalysator dienende Aluminiumverbindung auf einem anorganischen Trägermaterial fixiert werden.

Aus EP-A 0 576 970, EP-A 0 659 756 und EP-A 0 659 757 sind Metallocene und entsprechende geträgerte Katalysatorsysteme be-40 kannt.

Zur Absenkung von Katalysatorrestgehalten im Polymer und aus Kostengründen ist eine Verbesserung der Katalysatoraktivitäten wünschenswert. Durch eine Erhöhung der Beladung des Trägers mit Wirksubstanzen (Metallocenkomponente(n), Cokatalysator(en) und gegebenenfalls Additive) lassen sich die Katalysatoraktivitäten erhöhen, gleichzeitig neigen solche Katalysatoren aber zu starker Belagsbildung 5 und sind industriell nicht einsetzbar.

Es bestand somit die Aufgabe, spezielle Metallocene sowie geträgerte Metallocenkatalysatorsysteme bereitzustellen, die auch bei hoher Katalysatoraktivität, entsprechend hoher Belegung mit 10 Wirksubstanzen, unter technisch relevanten Polymerisationsbedingungen eine belagsfreie Polymerisation ermöglichen und Polymere mit hohem Schmelzpunkt und hoher Molmasse liefern.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird 15 durch ein speziell substituiertes Metallocen, ein geträgertes Katalysatorsystem, das mindestens ein speziell substituiertes Metallocen, mindestens einen Cokatalysator, mindestens einen Träger und gegebenenfalls mindestens eine weitere Additivkomponente enthält, gelöst.

Das Katalysatorsystem wird erfindungsgemäß hergestellt, indem mindestens ein speziell substituiertes Metallocen, mindestens ein Cokatalysator und mindestens ein Träger und gegebenenfalls mindestens eine weitere Additivkomponente gemischt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Metallocen, welches auch als Metallocenkomponente im erfindungsgemäßen Katalysatorsystem eingesetzt wird, handelt es sich um eine Verbindung der nachstehenden Formel I

35

25

30

worin

25

ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente M^1 ist,

 ${\ensuremath{\mathsf{R}}}^1$ und ${\ensuremath{\mathsf{R}}}^2$ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, 30 eine $C_1 - C_{10} - \lambda 1$ kylgruppe, eine $C_1 - C_{10} - \lambda 1$ koxygruppe, eine $C_6-C_{20}-Arylgruppe$, eine $C_6-C_{10}-Aryloxygruppe$, eine $C_2-C_{10}-Alkenylgruppe$, eine OH-Gruppe, eine $NR^{12}{}_2-Gruppe$, wobei \mathbb{R}^{12} eine \mathbb{C}_1 bis \mathbb{C}_{10} -Alkylgruppe oder \mathbb{C}_6 bis C_{14} -Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten,

35

 $\ensuremath{\mbox{R}^3}\xspace$, $\ensuremath{\mbox{R}^6}\xspace$, $\ensuremath{\mbox{R}^7}\xspace$ und $\ensuremath{\mbox{R}^8}\xspace$ sowie $\ensuremath{\mbox{R}^3}\xspace$ und $\ensuremath{\mbox{R}^4}\xspace$ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine Kohlenwasserstoffgruppe, die teilhalogeniert, halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. 40 eine $C_1-C_{10}-Alkylgruppe$, $C_2-C_{10}-Alkenylgruppe$, $C_6-C_{20}-Aryl-C_{10}-Alkylgruppe$ gruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe, eine C_8-C_{40} -Arylalkenylgruppe, eine $Si(R^{13})_3$ -, $N(R^{13})_2$ -, SR^{13} - oder OR^{13} -Gruppe bedeuten, mit R^{13} in der Bedeutung von \mathbb{R}^4 , mit der Maßgabe, daß \mathbb{R}^3 von Wasser-45 stoff verschieden ist, R^{3} und R^{4} auch cyclisch verbunden sein können, und

 R^5 eine C_6 bis C_{40} -Arylgruppe die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R^{14} trägt, bedeutet,

5

10

wobei

15 R^{14} ein Halogenatom F, Cl oder Br, ein C_1 bis C_{20} -Alkylrest, ein C_2 bis C_{20} -Alkenylrest , ein C_6 bis C_{24} -Arylrest, ein C_7 bis C_{40} -Arylalkylrest, ein C_7 bis C_{40} -Alkylarylrest, ein C_8 bis $C_{40} ext{-}\text{Arylalkenylrest}$ wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor, Chlor oder Brom halogeniert oder teilhalogeniert sein können, $-N(R^{15})_2$, $-P(R^{15})_2$, $-SR^{15}$, $-OR^{15}$, $-Si(R^{15})_3$, 20 -[N(R¹⁵)₃] + oder -[P(R¹⁵)₃] + bedeutet mit R¹⁵ in der Bedeutung von R4, die Reste R16 trotz gleicher Indizierung gleich oder verschieden sein können und die Bedeutung von R14 oder Wasserstoff haben und jeweils benachbarte Reste R16 auch cyclisch verbunden sein können, oder einer oder mehrere der Reste R¹⁶ 25 bilden mit den Resten R6 oder R4 und/oder R14 eine cyclische Verknüpfung, mit der Maßgabe, daß R14 auch Wasserstoff sein kann, wenn mindestens einer der Reste R16 von Wasserstoff verschieden ist,

30

R9 bedeutet eine Verbrückung

15 R¹⁰, R¹¹ auch bei gleicher Indizierung, gleich oder verschieden
sein können und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom,
eine C₁-C₄₀-heteroatomhaltige Kohlenwasserstoff-Gruppe
oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe bedeuten, wie
eine C₁-C₂₀-Alkyl-, eine C₁-C₁₀-Fluoralkyl-, eine
C₁-C₁₀-Alkoxy-, eine C₆-C₁₄-Aryl-, eine C₆-C₁₀-Fluoraryl-,
eine C₆-C₁₀-Aryloxy-, eine C₂-C₁₀-Alkenyl-, eine
C₇-C₄₀-Arylalkyl-, eine C₇-C₄₀-Alkylaryl-, eine
C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine -N(R¹⁷)₂, -P(R¹⁷)₂, -SR¹⁷,
-OR¹⁷, -SiR₃¹⁷, -[N(R¹⁷)₃]+ oder -[P(R¹⁷)₃]+ bedeuten mit
R¹⁷ in der Bedeutung von R⁴, oder R¹⁰ und R¹¹ bilden jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere
Ringe,

x bedeutet eine ganze Zahl von 0 bis 18,

30

M² bedeutet Silizium, Germanium oder Zinn, und unter heteroatomhaltigen Kohlenwasserstoffgruppen sind Kohlenwasserstoffe zu verstehen, die mindestens ein Element der Gruppen 13 bis 16 des Periodensystems der Elemente enthalten.

35

- R9 kann auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen.
- Ra bedeutet eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, vorzugsweise mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, die auch mit einem
 oder mehreren Resten in der Bedeutung von R³ substituiert
 sein können, wobei der Rest Ra als solcher mindestens ein
 Heteroatom aus den Gruppen 13, 14, 15 oder 16 des Periodensystems der Elemente enthält.

WO 00/44799 PCT/EP00/00471

In der vorstehenden Bedeutung Ra bedeutet dies, daß das Heteroatom in dem Ringsystem als solches eingebaut vorliegt. Sollte das Ringsystem bereits mindestens ein Heteroatom beinhalten, so können auch ein oder mehrere Reste R3 ein Heteroatom enthalten.

Die den Verbindungen der Formel I entsprechenden 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl-analoga sind ebenfalls von Bedeutung.

In Formel I gilt bevorzugt, daß

N, P, O oder S enthält.

10

Μl Zirkonium, Hafnium oder Titan ist,

R¹ und R² gleich sind und für Methyl, Dimethylamid, Dibenzyl oder Chlor stehen.

15

20

25

45

R3 und R3' gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoffgruppe, die teilhalogeniert, halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C7-C40-Alkylarylgruppe bedeuten,

- **P**9 $R^{10}R^{11}Si=$, $R^{10}R^{11}Ge=$, $R^{10}R^{11}C=$ oder $-(R^{10}R^{11}C-CR^{10}R^{11})-$ bedeutet, wobei R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, eine C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₄-Aryl bedeuten,
- eine C₆ bis C₂₀ -Arylgruppe bedeutet, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten ${\tt R}^{14}$ trägt, und R14 ein C1 bis C10-Alkylrest, ein C2 bis
- 30 C_{10} -Alkenylrest , ein C_6 bis C_{18} -Arylrest, ein C_7 bis C_{20} -Arylalkylrest, ein C_7 bis C_{20} -Alkylarylrest, ein C_8 bis C_{20} -Arylalkenylrest wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, $-N(R^{15})_2$, $-P(R^{15})_2$, $-SR^{15}$, $-Si(R^{15})_3$, $-[N(R^{15})_3]^+$ oder
- $-[P(R^{15})_3]^+$ bedeuten, mit R^{15} in der Bedeutung von R^4 , und die 35 Reste R16 gleich oder verschieden sind und Fluor, Chlor, Wasserstoff, einen C_1 bis C_{10} -Alkylrest, der auch mit Fluor oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein kann, einen C6 bis C18-Arylrest oder einen C2 bis C10-Alkenylrest bedeuten, 40 oder benachbarte Reste R16 cyclisch verbunden sind.
 - bedeutet eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoff. gruppe mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen die auch mit Resten in der Bedeutung von R3 substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe B, Al, Si, Sn,

WO 00/44799 PCT/EP00/00471

In Formel I gilt ganz besonders bevorzugt, daß

- M1 Zirkonium ist,
- 5 R1 und R2 gleich sind und für Methyl oder Chlor stehen,
- gleich oder verschieden sind und eine Kohlenwasserstoffgruppe, die halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, z.B. eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten,
- R¹⁰R¹¹Si= , R¹⁰R¹¹C= oder -(R¹⁰R¹¹C-CR¹⁰R¹¹) ist, worin R¹⁰ und R¹¹ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Phenyl,
 Methyl oder Ethyl bedeuten, die Reste, R⁴, R⁶, R⁷ und R⁸ sowie R⁴, Wasserstoff sind,
- eine C₆ bis C₂₀ -Arylgruppe, insbesondere eine Phenyl-,
 Naphthyl- oder Anthracenyl-Gruppe bedeuten, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen
 Substituenten R¹⁴ trägt, wobei R¹⁴ ein Si(R¹⁵)³ -Rest, mit R¹⁵
 in der Bedeutung von R⁴, oder ein linearer C₁ bis C₁₀- Alkylrest, ein verzweigter C₃ bis C₁₀- Alkylrest, ein C₂ bis C₁₀Alkenylrest oder ein verzweigter C₇ bis C₂₀- Alkylarylrest
 ist, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor oder
 Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, und
- Ra eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, die auch mit Resten in der Bedeutung von R³ substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe N, P, O oder S enthält.

Das Fragment Ra bildet zusammen mit dem Cyclopentadienyl-Grundkörper, an den es gebunden ist ganz besonders bevorzugt folgende Mo35 lekülfragmente der Formel I (in den Molekülfragmenten wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit in den heteroatomhaltigen Ringen auf das Einzeichnen der Wasserstoffatome verzichtet. Es wurden nur Reste R berücksichtigt und indiziert, die auch von Wasserstoff verschieden sein können):

20
$$R^{\delta}$$
 R^{δ} R^{δ} R^{δ} R^{δ} R^{δ} R^{δ} R^{δ} R^{δ}

$$R^{\epsilon} = \begin{cases} 6 \\ 5 \\ 4 \\ \end{cases} \qquad R^{\beta}$$

15
$$R^{\delta} \xrightarrow{\begin{array}{c} 6 \\ 7 \\ 4 \\ R^{\gamma} \end{array}} R^{9}$$

40
$$R^{\delta}$$
 R^{δ} R^{δ} R^{δ} R^{δ} R^{δ}

$$R^{\epsilon} \xrightarrow{6} \xrightarrow{7} \xrightarrow{R^{\gamma}} R^{9}$$

$$1$$

$$2$$

$$R^{\alpha}$$

$$1$$

$$R^{\alpha}$$

$$R^{\epsilon} \xrightarrow{6} X^{7} \xrightarrow{R^{9}} 1$$

$$5 \times 4 \xrightarrow{3} R^{\beta}$$

$$R^{\epsilon} \xrightarrow{6} X^{7} \xrightarrow{R^{9}} 1$$

$$R^{\delta} \xrightarrow{5} X^{7} \xrightarrow{R^{\delta}} R^{\delta}$$

Wobei die Heteroatomfunktionen X gleich oder verschieden sind und die Bedeutung NR^{λ} , PR^{λ} , N, O oder S haben, die Reste R^{δ} , R^{ϵ} , R^{ϵ} und R^{λ} Wasserstoff sind oder die Bedeutung von R^3 haben, die Reste R^{α} die Bedeutung von R^3 und die Reste R^{β} die Bedeutung von R^4 ha-5 ben.

Beispiele für bevorzugte Metallocenkomponenten des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind Kombinationen folgender Molekülfragmente der Verbindung I:

10

 $M^1R^1R^2$: $ZrCl_2$, $Zr(CH_3)_2$,

R³, R³': Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isobutyl, n-Butyl, s-Butyl,

15

R4, R8, R4': Wasserstoff

 R^6 , R^7 : Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_6 bis C_{10} -Aryl,

25

- R9: Dimethylsilandiyl, Phenyl (methyl) silandiyl, Diphenylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethyliden, 1-Methylethyliden, 1,1-Dimethylethyliden, 1,2-Dimethylethyliden, 1,1,2,2-Tetramethylethyliden, Dimethylmethyliden, Phenyl (methyl) methyliden, Diphenylmethyliden,
- Ra: 2-Alkyl-4-azapentalene, 2-Alkyl-5-azapentalene, 2-Alkyl-6-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-4-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-5-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-6-azapentalene,
- 2,5-Dialkyl-4-azapentalene, 2,5-Dialkyl-6-azapentalene, 2,5-Dialkyl-N-aryl-4-azapentalene, 2,5-Dialkyl-N-aryl-6-azapentalene, 2-Alkyl-4-phosphapentalene, 2-Alkyl-5-phosphapentalene, 2-Alkyl-6-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-aryl-4-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-aryl-5-phosphapentalene, 2-Alkyl-5-phosph
- aryl-6-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-4-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-6-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-P-aryl-4-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-P-aryl-6-phosphapentalene, 2-Alkyl-4-thiapentalene, 2-Alkyl-5-thiapentalene, 2-Alkyl-6-thiapentalene, 2,5-Dialkyl-4-thiapentalene,
- 45 2,5-Dialkyl-6-thiapentalene, 2-Alkyl-4-oxapentalene,

WO 00/44799 PCT/EP00/00471 11

2-Alkyl-5-oxapentalene, 2-Alkyl-6-oxapentalene, 2,5-Dialkyl-4-oxapentalene oder 2,5-Dialkyl-6-oxapentalene.

Konkrete Beispiele für bevorzugte Metallocenkomponenten des 5 erfindungsgemäßen Katalysatorsystems sind somit folgende Verbindungen I:

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapenta-
- 15 len)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid $\label{lem:distance} \mbox{Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-6-azapentalen)(2$ thylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapenta-
- 25 len)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-me-
- 35 thylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 40. Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-me-
- 45 thylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-4-) thylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

WO 00/44799 PCT/EP00/00471

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapenta-
- 10 len) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapenta-
- 20 len)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapenta-
- 30 len) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapenta-
- 40 len) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

PCT/EP00/00471 WO 00/44799 13

```
Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-
   (4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-
   (4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-
   (4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-
   propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-
10 propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-
   methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-
   methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pro-
   pylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pro-
   pylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pro-
20 pylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-
   propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-
   propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pro-
   pylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pro-
   pylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pro-
30 pylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-
   propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-b))
   propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
35 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopro-
   pylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopro-
   pylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopro-
40 pylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid.
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-
   (4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-
   (4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-
   (4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
```

14

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-iso-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-iso-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopro-
- 10 pylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopro-
- 20 pylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopro pylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopro pylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-iso-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-iso-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butyl-4-(4'-n-butyl-4-azapentalen))
- 30 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-
- 40 (4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

WO 00/44799 PCT/EP00/00471

```
15
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapenta-
   len)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-bu-
   tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-bu-
   tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-bu-
   tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-
10 butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-
   butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butyl-
   phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-
   phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-
   phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-
20 butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-
   butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-
   phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-
   phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-
   phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-
30 (4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-
   (4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-
   (4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
35 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-
   butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-
   butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapenta-
40 len)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapenta-
   len) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-bu-
```

tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-bu-

16 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-sbutylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-sbutylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-10 phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-sbutylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid 15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-sbutylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-bu-20 tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-30 (4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid 35 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tertbutylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-40 butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tertbutylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-

45 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

WO 00/44799 17

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-
- 10 (4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-
- 20 (4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapenta-
- 30 len) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pen-tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-
- 40 pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

WO 00/44799

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexyl-
- 10 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-
- 20 hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-he-xylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-he-xylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-he-
- 30 xylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl)
- 40 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohe-xylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohe-xylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohe-xylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapenta-
- 10 len) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclo-
- 20 hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cy-clohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cy-clohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohe-
- 30 xylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cy-clohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cy-clohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trime-
- 40 thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapenta-
- 10 len)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trime-
- 20 thylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trime-
- 30 thylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adaman-
- 40 tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

WO 00/44799 21

```
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ada-
mantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
```

- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapenta-
- 10 len) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-
- 20 (4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ada-
- 30 mantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-

(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-
- 40 (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

```
22
   Dimethylsilandiyl(2.5-dimethyl-N-phenyl-4-azapenta-
   len) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)
   zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapenta-
 5 len) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)
   zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-
   (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-
10 (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-
   (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-
   (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-
   (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-
   (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-
20 (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-
   (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-
   (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-
   (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-bu-
   tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-5,6-di-hydro-4-azapentalen)(2-ethyl-4-
30 (4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-bu-
   tylphenyl-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-n-butyl-4-(4'-tert-
   butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
35 Ethyliden (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphe-
   nyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-trimethylsilyl-4-azapenta-
   len) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-tolyl-5-azapentalen)(2-n-pro-
40 pyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylgermyldiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-
   (4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  Methylethyliden(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-
```

butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

45 Dimethylsilandiyl(2,5-di-iso-propyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-

WO 00/44799 PCT/EP00/00471

23 hylsilandiyl(2,5-dimethyl-N

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2,6-dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(6'-tert-butylnaphthyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(6'-tert-butylanthracenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phosphapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Diphenylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-
- 10 butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Methylphenylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Methyliden(2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylmethyliden(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-420 (4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid.

Weitere konkrete Beispiele für bevorzugte Metallocen-Komponenten sind ferner die entsprechenden in 2- und/oder in 2,5-Position mit 25 Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isobutyl, n-Butyl und s-Butyl substituierten Homologen der vorstehend genannten Verbindungen.

In den Polymerisationen kann das Metallocene der Formel I als Isomerengemisch oder als eines der möglichen racemischen Isomere 30 in reiner oder angereicherter Form eingesetzt werden.

Mögliche Herstellungsverfahren für Metallocene der Formel I sind beispielsweise in Journal of Organometallic Chemistry 288 (1985) 63 - 67 und in den dort zitierten Dokumenten, sowie in WO 98/22486, EPA 0 659 757 oder EP 0 576 970 prinzipiell beschrie-35 ben.

Das erfindungsgemäße Katalysatorsystem enthält vorzugsweise zusätzlich mindestens einen Cokatalysator.

40 Die Cokatalysatorkomponente, die erfindungsgemäß im Katalysatorsystem enthalten sein kann, enthält mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder einer Lewis-Säure oder einer ionischen Verbindung, die durch Reaktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung überführt.

WO 00/44799 PCT/EP00/00471

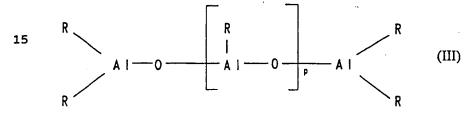
24

Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Aluminoxane können z.B. cyclisch wie in Formel II

5 (II)

10

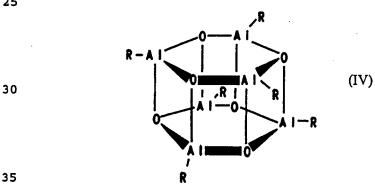
oder linear wie in Formel III



20 mit p = 0 bis 100,

oder vom Cluster-Typ wie in Formel IV sein,

25



35

wie sie in neuerer Literatur beschrieben werden; vgl. JACS 117 (1995), 6465-74 beziehungsweise Organometallics 13(1994), 2957-2969.

40

Die Reste R in den Formeln (II), (III) oder (IV) können gleich oder verschieden sein und eine $C_1\text{-}C_{20}\text{-}Kohlenwasserstoffgruppe}$ wie eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, eine C_6 - C_{18} -Arylgruppe, Benzyl oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 45 10 bis 35 bedeuten.

WO 00/44799 PCT/EP00

25

Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, n-Butyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl 5 und Wasserstoff, Methyl und Isobutyl oder Methyl und n-Butyl, wobei Wasserstoff bzw. Isobutyl oder n-Butyl bevorzugt zu 0,01 - 40 % (Zahl der Reste R) enthalten sind.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfah10 ren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß
eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest,
flüssig oder gebunden – beispielsweise als Kristallwasser) in
einem inerten Lösungsmittel (wie z. B. Toluol) umgesetzt wird.

15 Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung und Reaktivität zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle (AIR₃ + AIR'₃) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A 302 424).

20

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

25

Als Lewis-Säure werden bevorzugt mindestens eine bor- oder aluminiumorganische Verbindung eingesetzt, die C₁-C₂₀-kohlenstoff- haltige Gruppen enthalten, wie verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Halogenalkyl, wie z.B. Methyl, Propyl, Isopropyl, 30 Isobutyl, Trifluormethyl, ungesättigte Gruppen, wie Aryl oder Halogenaryl, wie Phenyl, Tolyl, Benzylgruppen, p-Fluorophenyl, 3,5-Difluorophenyl, Pentachlorophenyl, Pentafluorophenyl, 3,4,5

- 35 Bevorzugte Lewis-Säuren sind Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tributylaluminium, Trifluoroboran, Triphenylboran, Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran, Tris(4-fluoromethylphenyl)boran, Tris(pentafluorophenyl)boran, Tris(tolyl)boran, Tris(3,5-dimethyl-
- 40 phenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran und/oder Tris(3,4,5-trifluorophenyl)boran. Insbesondere bevorzugt ist Tris(pentafluorophenyl)boran.

Trifluorophenyl und 3,5 Di(trifluoromethyl)phenyl.

Als ionische Cokatalysatoren werden bevorzugt Verbindungen einge-45 setzt, die ein nicht koordinierendes Anion enthalten, wie beispielsweise Tetrakis (pentafluorophenyl) borate, Tetraphenylborate, SbF₆-, CF₃SO₃- oder ClO₄-. Als kationisches Gegenion werden Lewis-Basen wie z.B. Metyhlamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Methylanilin, Diphenylamin, N,N-Dimethylanilin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-butylamin, Methyldiphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N, N-dimethylanilin, p-Nitro-N, N-dimethylanilin,

5 Triethylphosphin, Triphenylphosphin, Diphenylphosphin, Tetrahydrothiophen und Triphenylcarbenium eingesetzt.

Beispiele für solche erfindungsgemäßen ionischen Verbindungen sind .

- 10 Triethylammoniumtetra(phenyl)borat, Tributylammoniumtetra(phenyl)borat, Trimethylammoniumtetra(tolyl)borat, Tributylammoniumtetra(tolyl)borat, Tributylammoniumtetra (pentafluorophenyl)borat,
- 15 Tributylammoniumtetra (pentafluorophenyl) aluminat, Tripropylammoniumtetra (dimethylphenyl) borat, Tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borat, Tributylammoniumtetra (4-fluorophenyl)borat, N, N-Dimethylaniliniumtetra (phenyl) borat,
- 20 N, N-Diethylaniliniumtetra (phenyl) borat,
 - N, N-Dimethylaniliniumtetrakis (pentafluorophenyl) borate,
 - N, N-Dimethylaniliniumtetrakis (pentafluorophenyl) aluminat,
 - Di (propyl) ammoniumtetrakis (pentafluorophenyl) borat,
 - Di(cyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,
- 25 Triphenylphosphoniumtetrakis (phenyl) borat, Triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat, Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat, Tri (methylphenyl) phosphoniumtetrakis (phenyl) borat, Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,
- 30 Triphenylcarbeniumtetrakis (pentafluorophenyl) borat, Triphenylcarbeniumtetrakis (pentafluorophenyl) aluminat, Triphenylcarbeniumtetrakis (phenyl) aluminat, Ferroceniumtetrakis (pentafluorophenyl) borat und/oder Ferrocenium tetrakis (pentafluorophenyl) aluminat.
- 35 Bevorzugt sind Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder
 - N, N-Dimethylaniliniumtetrakis (pentafluorophenyl) borat.

Es können auch Gemische mindestens einer Lewis-Säure und minde-40 stens einer ionischen Verbindung eingesetzt werden.

Als Cokatalysatorkomponenten sind ebenfalls Boran- oder Carboran-Verbindungen wie z.B.

45 7,8-Dicarbaundecaboran(13), Undecahydrid-7,8-dimethyl-7,8-dicarbaundecaboran, Dodecahydrid-1-phenyl-1,3-dicarbanonaboran,

Tri (butyl) ammoniumundecahydrid-8-ethyl-7,9-dicarbaundecaborat, 4-Carbanonaboran (14) Bis (tri (butyl) ammonium) nonaborat,

Bis (tri (butyl) ammonium) undecaborat,

Bis (tri (butyl) ammonium) dodecaborat,

5 Bis(tri(butyl)ammonium)decachlorodecaborat,

Tri(butyl)ammonium-1-carbadecaborate,

Tri(butyl)ammonium-1-carbadodecaborate,

Tri(butyl)ammonium-1-trimethylsilyl-1-carbadecaborate,

Tri(buyl) ammoniumbis (nonahydrid-1,3-dicarbonnonaborat) cobal-

10 tate(III).

Tri(butyl)ammoniumbis(undecahydrid-7,8-dicarbaundecaborat)ferrat(III)

von Bedeutung.

15

Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerter Feststoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorganische Oxide und feinteilige Polymerpulver (z.B. Polyolefine).

20

Geeignete anorganische Oxide finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden Elemente und ent-

- 25 sprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO, ZrO_2 , TiO_2 oder B_2O_3 , um nur einige zu nennen.
- 30 Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 μ m auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 500 m²/g, einem Porenvolumen im
- 35 Bereich zwischen 0.5 und 3.5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 μm . Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 400 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0.8 bis 3.0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 200 μm .

40

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben. Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als

45 Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und/oder Inertgasüberlagerung

- (z.B. Stickstoff) erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100 und 1000°C, vorzugsweise zwischen 200 und 800°C. Die Dauer des Trocknungsprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsdauern sind mög-
- 5 lich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.
- 10 Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch auf chemischem Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppen auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder
- 15 auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische
- 20 Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Methylaluminoxan, Triethylboran, Dibutylmagnesium. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials erfolgt beispielsweise dadurch, daß man unter Luft- und Feuchtig-
- 25 keitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel sind z.B. aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol.
- 30 Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 0°C und 120°C, bevorzugt zwischen 20 und 70°C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung wird das Träger-
- 35 material durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, einoder mehrmals mit geeigneten inerten Lösemitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrocknet.
- 40 Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

PCT/EP00/00471

29

Das geträgerte Katalysatorsystem kann auch definitionsgemäß mehr als ein Metallocen enthalten. In diesem Fall werden entweder zwei oder mehr der erfindungsgemäßen Metallocene der Formel I verwendet, oder mindestens ein erfindungsgemäßes Metallocen der 5 Formel I und mindestens ein weiteres Metallocen. In diesem Zusammenhang verwendbare Metallocene sind beispielsweise in EP-A-O 485 821, DE 195 44 828 Al oder EP-A-O 576 970 beschrieben. Bevorzugt handelt es sich dabei um verbrückte Bisindenyl-Metallocene, die am Indenylliganden in 2-; 2,4-; 2,5-; 2,4,5-; 2,4,6-;

Zur Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird beispielsweise mindestens eine der oben beschriebenen Metallocen-Komponenten der Formel I in einem geeigneten Lösemittel mit min-15 destens einer Cokatalysatorkomponente in Kontakt gebracht, wobei bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird.

10 2,4,7-; 2,4,5,6- oder 2,5,6-Stellung substituiert sind.

Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten 20 oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösemittel entfernt und das resultierende geträgerte Metallocen-Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösemittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes 25 Pulver erhalten.

Ein mögliches Verfahren zur Darstellung eines frei fließenden und gegebenenfalls vorpolymerisierten geträgerten Katalysatorsystems umfaßt die folgenden Schritte:

30

WO 00/44799

- a) Herstellung einer Metallocen-/Cokatalysator-Mischung in einem geeigneten Löse- oder Suspensionsmittel, wobei mindestens eine Metallocen-Komponente eine der zuvor beschriebenen Strukturen der Formel I besitzt.
- 35 b) Aufbringen der Metallocen-/Cokatalysator-Mischung auf einen porösen, bevorzugt anorganischen dehydratisierten Träger
 - c) Entfernen des Hauptanteils an Lösemittel von der resultierenden Mischung
 - d) Isolierung des geträgerten Katalysatorsystems
- 40..e) Gegebenenfalls eine Vorpolymerisation des erhaltenen geträgerten Katalysatorsystems mit einem oder mehreren olefinischen Monomer(en), um ein vorpolymerisiertes geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten.

WO 00/44799 PCT/EP00/00471

30

Die Verfahrensschritte a) und b) können auch zusammengefaßt sein, wobei

alle möglichen Permutationen der Zugabereihenfolge der 5 Katalysatorkomponenten möglich sind. Darüber hinaus ist es auch möglich, die Komponenten gleichzeitig zu vermischen.

Bevorzugte Lösemittel für die Herstellung der Metallocen-/Cokatalysator-Mischung sind Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoff-

- 10 gemische, die bei der gewählten Reaktionstemperatur flüssig sind und in denen sich die Einzelkomponenten bevorzugt lösen. Die Löslichkeit der Einzelkomponenten ist aber keine Voraussetzung, wenn sichergestellt ist, daß das Reaktionsprodukt aus Metallocen- und Cokatalysatorkomponenten in dem gewählten Lösemittel löslich ist.
- 15 Beispiele für geeignete Lösemittel umfassen Alkane wie Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan, und Nonan; Cycloalkane wie Cyclopentan und Cyclohexan; und Aromaten wie Benzol, Toluol. Ethylbenzol und Diethylbenzol. Ganz besonders bevorzugt ist Toluol.

Die bei der Präparation des geträgerten Katalysatorsystems eingesetzten Mengen an Aluminoxan und Metallocen können über einen weiten Bereich variiert werden. Bevorzugt wird ein molares Verhältnis von Aluminium zum Übergangsmetall im Metallocen von 10 25: 1 bis 1000: 1 eingestellt, ganz besonders bevorzugt ein Verhältnis von 50: 1 bis 500: 1.

Im Fall von Methylaluminoxan werden bevorzugt 30 %ige toluolische Lösungen eingesetzt; die Verwendung von 10 %igen Lösungen ist 30 aber auch möglich.

Zur Voraktivierung kann das Metallocen in Form eines Feststoffes in einer Lösung des Aluminoxans in einem geeigneten Lösemittel aufgelöst werden. Es ist auch möglich, das Metallocen getrennt in 35 einem geeigneten Lösemittel aufzulösen und diese Lösung anschließend mit der Aluminoxan-Lösung zu vereinigen. Bevorzugt wird Toluol verwendet. Bei Verwendung mehrerer Metallocene kann der Lösungsvorgang getrennt oder mit den zuvor gemischten Metallocenen durchgeführt werden. Die Voraktivierungszeit kann 1 Minute 40 bis 200 Stunden betragen. Die Voraktivierung kann bei Raumtemperatur (20 °C) stattfinden. Die Anwendung höherer Temperaturen kann im Einzelfall die erforderliche Dauer der Voraktivierung verkürzen und eine zusätzliche Aktivitätssteigerung bewirken. Höhere Temperatur bedeutet in diesem Fall ein Bereich zwischen 20 und 45 150 °C.

PCT/EP00/00471

WO 00/44799 31

Die voraktivierte(n) Lösung(en) bzw. das/die Metallocen-/Cokatalysator-Gemisch(e) kann/können anschließend mit einem inerten Trägermaterial, bevorzugt Kieselgel, das in Form eines trockenen Pulvers oder als Suspension in einem der oben genannten Löse-

- 5 mittel vorliegt, vereinigt werden. Bevorzugt wird das Trägermaterial als Pulver eingesetzt. Die Reihenfolge der Zugabe ist
 dabei beliebig. Bei Verwendung mehrerer Lösungen bzw. Metallocen/
 Cokatalysator-Gemischen kann zwischen den einzelnen Zugabeschritten auch eine Zwischentrocknung erfolgen (sequentielle
- 10 Trägerung). Die voraktivierte(n) Metallocen-Cokatalysator-Lösung(en) bzw. das/die Metallocen-Cokatalysatorgemisch(e) kann/können zum vorgelegten Trägermaterial dosiert, oder aber das Trägermaterial in die vorgelegte(n) Lösung(n) eingetragen werden.
- 15 Das Volumen (bzw. die Summe der Einzelvolumina) der voraktivierten Lösung(en) bzw. der/des Metallocen-Cokatalysatorgemische(s) kann 100 % des Gesamtporenvolumens des eingesetzten Trägermaterials überschreiten oder aber bis zu 100 % des Gesamtporenvolumens betragen.

Die Temperatur, bei der die voraktivierte(n) Lösung(en) bzw. das/ die Metallocen-Cokatalysatorgemisch(e) mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht wird/werden, kann im Bereich zwischen 0 und 100°C variieren. Niedrigere oder höhere Temperaturen sind aber auch 25 möglich.

Bei Verwendung mehrerer Metallocene ist bevorzugt, zuerst die Lösung(en) des/der nicht erfindungsgemäßen Metallocens/Metallocene auf den Träger aufzubringen und dann die Lösung(en) des/der 30 erfindungsgemäßen Metallocens/Metallocene aufzubringen.

Anschließend wird das Lösemittel oder Lösemittelgemisch vollständig oder zum größten Teil vom geträgerten Katalysatorsystem entfernt, wobei die Mischung gerührt und gegebenenfalls auch erhitzt werden kann. Bevorzugt wird sowohl der sichtbare Anteil des Lösemittels als auch der Anteil in den Poren des Trägermaterials entfernt. Das Entfernen des Lösemittels kann in konventioneller Art und Weise unter Anwendung von Vakuum und/oder Spülen mit Inertgas erfolgen. Beim Trocknungsvorgang kann die Mischung erwärmt werden, bis das freie Lösemittel entfernt worden ist, was üblicher-

40 den, bis das freie Lösemittel entfernt worden ist, was üblicherweise 1 bis 3 Stunden bei einer vorzugsweise gewählten Temperatur
zwischen 30 und 60 °C erfordert. Das freie Lösemittel ist der
sichtbare Anteil an Lösemittel in der Mischung. Unter Restlösemittel versteht man den Anteil, der in den Poren eingeschlossen
45 ist.

Alternativ zu einer vollständigen Entfernung des Lösemittels kann das geträgerte Katalysatorsystem auch nur bis zu einem gewissen Restlösemittelgehalt getrocknet werden, wobei das freie Lösemittel vollständig entfernt worden ist. Anschließend kann das geträgerte Katalysatorsystem mit einem niedrig siedenden Kohlenwasserstoff wie Pentan oder Hexan gewaschen und erneut getrocknet werden.

Das erfindungsgemäß dargestellte geträgerte Katalysatorsystem
10 kann entweder direkt zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt
oder vor seiner Verwendung in einem Polymerisationsprozeß mit
einem oder mehreren olefinischen Monomeren vorpolymerisiert werden. Die Ausführung der Vorpolymerisation von geträgerten
Katalysatorsystemen ist beispielsweise in WO 94/28034 beschrie15 ben.

Als Additiv kann während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins bevorzugt eines α-Olefins (beispielsweise Styrol oder Phenyldime-20 thylvinylsilan) als aktivitätssteigernde Komponente oder beispielsweise eines Antistatikums (wie in US-Patentanmeldung mit der Serial No. 08/365280 beschrieben) zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiv zu Metallocen beträgt dabei bevorzugt zwischen 1 : 1000 bis 1000 : 1, ganz besonders bevorzugt 1 : 20 25 bis 20 : 1.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation einer oder mehrerer Olefine in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysator-30 systems, enthaltend mindestens eine Übergangsmetallkomponente der Formel I. Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

Bevorzugt werden Olefine der Formel R_m -CH=CH- R_n polymerisiert, wo- 35 rin R_m und R_n gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, und R_m und R_n zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können.

40

Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 - 40, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylnorbornen, Norbornadien, Ethyl-10 norbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Propen oder Ethen homopolymerisiert, oder Propen mit Ethen und/oder mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie Hexen, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Butadien, Norbornadien, Ethylidennorbonen oder Ethylnorbornadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Ethen/Propen-Copolymere oder Ethen/Propen/1,4-Hexadien-Terpolymere.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von - 60 bis 300°C, bevorzugt 50 bis 200°C, ganz besonders bevorzugt 50 - 100°C durch10 geführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 2000 bar, bevorzugt 5 bis 100 bar.

Die Dosierung des Katalysatorsystems in das Polymerisationssystem kann in beliebiger Weise erfolgen. Bevorzugt wird das

15 Katalysatorsystem in Form eines Pulvers, einer Suspension oder einer Paste mit angepaßter Viskosität zudosiert.

Es können auch zwei oder mehr erfindungsgemäße Katalysatorsysteme oder Mischungen aus erfindungsgemäßem/erfindungsgemäßen

20 Katalysatorsystem(en) mit mindestens einem weiteren Katalysatorsystem in die Polymerisation getrennt oder als Mischung dosiert werden.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension, in 25 der Gasphase oder in einem überkritischen Medium kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäß dargestellte Katalysatorsystem kann als einzige Katalysatorkomponente für die Polymerisation von Olefinen

- 30 mit 2 bis 20 C-Atomen eingesetzt werden, oder bevorzugt in Kombination mit mindestens einer Alkylverbindung der Elemente aus der I. bis III. Hauptgruppe des Periodensystems, wie z.B. einem Aluminium-, Magnesium- oder Lithiumalkyl oder einem Aluminoxan eingesetzt werden. Die Alkylverbindung wird dem Monomeren oder
- 35 Suspensionsmittel zugesetzt und dient zur Reinigung des Monomeren von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Die Menge der zugesetzten Alkylverbindung hängt von der Qualität der eingesetzten Monomere ab.
- 40 Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben.

Bei der Polymerisation kann außerdem ein Antistatikum zusammen mit oder getrennt von dem eingesetzten Katalysatorsystem in das

45 Polymerisationssystem eindosiert werden. Der Zusatz eines Antistatikums kann auch in einem der Polymerisation nachgeordneten Verfahrensschritt sinnvoll sein, um die Aufarbeitung des Polymers zu verbessern.

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem können Polymerpulver 5 mit gleichmäßiger Kornmorphologie und ohne Feinkornanteile hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme sind hochaktiv und bei der Polymerisation treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

10

Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem können Polymere, wie Polypropylen, mit außerordentlich hoher Stereo- und Regiospezifität erhalten werden.

15 Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem herstellbaren Copolymere zeichnen sich durch hohe Molmassen aus. Gleichzeitig sind solche Copolymere durch Einsatz des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems mit hoher Produktivität bei technisch relevanten Prozessparametern ohne Belagsbildung herstellbar.

20

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polymere sind insbesondere zur Herstellung reißfester, harter und steifer Formkörper wie Fasern, Filamente, Spritzgußteile, Folien, Platten oder Großhohlkörpern (z.B. Rohre), sowie zur Herstellung von
- 25 Copolymeren mit hoher Steifigkeit, Zähigkeit, Weißbrucharmut und Transparenz geeignet.

Beispiele:

30 Allgemeine Angaben:

Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle be-

35 nötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert.

Die eingesetzten Metallocene wurden mit $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ und IR-Spektroskopie charakterisiert.

40

Es bedeuten

PP = Polypropylen MC = Metallocen

Kat = geträgertes Katalysatorsystem

45 h = Stunde

Komplexsynthesen

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden) und Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phe-

- 5 nyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'- tert.-butyl-phenyl-inden) wurden analog der Ligandensynthese in WO 98/22486 aus 2-Methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-inden und dem entsprechenden Dimethylchlorsilandiylpentalenderivat synthetisiert.
- 10 14 mmol des Liganden wurden in 70 ml Diethylether gelöst, bei Raumtemperatur mit 10.5 ml einer 20%igen Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt und anschließend 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 ml Hexan über eine G3-Schlenkfritte filtriert, mit
- 15 50 ml Hexan nachgewaschen und getrocknet (0.1 mbar, 20°C). Das Dilithiumsalz wurde bei -78°C zu einer Suspension von 3.2 g (14 mmol) Zirkoniumtetrachlorid in 80 ml Methylenchlorid gegeben und im Verlauf von 18 h unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmt. Der Ansatz wurde über eine G3-Fritte filtriert und der Rückstand
- 20 portionsweise mit insgesamt 400 ml Methylenchlorid nachextrahiert. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum vom Lösungsmittel weitestgehend befreit. Der ausgefallene orange-braune Niederschlag aus Methylenchlorid wurde isoliert. Der Niederschlag besteht aus racemischen Isomeren, die durch weitere Umkristalli-
- 25 sation isoliert werden können. Der Einfachheit halber wurde in den Polymerisationsbeispielen das Isomerengemisch eingesetzt.

Ausbeute Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-

- 30 dichlorid 2,0 g (21 %) Elementaranalyse: H 6.07 (5.71) C 62.93 (64.60) N 2.04 (2.37) 1H-NMR (C6D6), in ppm: 7.73-6.80 (m, 15H), 2.48-2.02 (m, 9H), 1.50-1.25 (m, 15H)
- 35 Ausbeute Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid 2,3 g (27 %) Elementaranalyse: H 5.45 (5.35) C 59.50 (57.78) 1H-NMR (C6D6) in ppm: 7.81-6.79 (m, 11H), 2.45-2.15 (m, 6H), 40-1.50-1.22 (m, 15H)

Trägerungsbeispiele und Polymerisationsbeispiele:

Beispiel la

45 Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

62 mg (0.09 mmol) Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-aza-pentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid wurden bei Raumtemperatur in 4.3 cm³ (20 mmol Al) 30 %iger toluolischer Methylaluminoxan-Lösung¹) gelöst. Die Lösung 5 wurde mit 3.7 cm³ Toluol verdünnt und lichtgeschützt bei 25 °C 1 h gerührt. Diese Lösung wurde portionsweise unter Rühren zu 4 g SiO2²) gegeben und der Ansatz nach beendeter Zugabe 10 min nachgerührt. Das Verhältnis Volumen der Lösung zum Gesamtporenvolumen des Trägermaterials betrug 1.25. Anschließend wurde der Ansatz 10 innerhalb von 4 h bei 40 °C und 10-3 mbar getrocknet. Es wurden 5.6 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.17 Gew% Zr und 9.7 Gew% Al enthielt.

- 1) Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA
- 15 2) Silica Typ MS 948 , W.R. Grace, Davison Chemical Devision, Baltimore, Maryland, USA, Porenvolumen 1.6 ml/g, calciniert bei 600 °C

Polymerisation:

- 20 Ein trockener 16 dm³-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 10 dm³ flüssigem Propen gefüllt. Als Scavenger wurden 8 cm³ 20 %iger Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 15 min bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 1 g des
- 25 geträgerten Metallocen-Katalysators in 20 cm³ Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 65 °C aufgeheizt und das Polymerisationssystem 1 h bei 65 °C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 1.7 kg Polypropy-30 len-Pulver mit einer Schüttdichte von 460 g/dm³.
- Die Katalysatoraktivität betrug 1.7 kg PP/(g Kat x h). Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Be-
- 35 lagsfreiheit.

Beispiel 1b

Trägerung:

- 40 Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 124 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-aza-pentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkonium-dichlorid verwendet.
- Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut 45 Elementaranalyse 0.31 Gew% Zr und 9.6 Gew% Al enthielt.

Polymerisation:

WO 00/44799 37

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.

Es resultierten 3.1 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 462 g/dm^3 .

3.1 kg PP/(g Kat x h). Die Katalysatoraktivität betrug

5 Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

Beispiel 2a

10

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel la wurde wiederholt, es wurden jedoch 55 mg (0.09 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid 15 verwendet.

Es wurden 5.4 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.18 Gew% Zr und 10.1 Gew% Al enthielt.

20 Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel la.

Es resultierten 1.3 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 432 g/dm^3 .

Die Katalysatoraktivität betrug 1.3 kg PP/(g Kat x h).

25 Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

Beispiel 2b

30

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel la wurde wiederholt, es wurden jedoch 110 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

35 verwendet.

Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.35 Gew% Zr und 9.4 Gew% Al enthielt.

Polymerisation:

40 Es wurde verfahren wie in Beispiel la.

Es resultierten 2.4 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 432 g/dm^3 .

Die Katalysatoraktivität betrug 2.4 kg PP/(g Kat x h).

Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder

45 Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

Beispiel 3

Trägerung:

126 mg (0.17 mmol) des Metallocens rac-Dimethylsilandiylbis(2-5 methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid, wurden bei Raumtemperatur in 3.0 cm³ (14 mmol Al) 30 %iger toluolischer Methylaluminoxan-Lösung¹) gelöst, mit 2.5 cm³ Toluol verdünnt und lichtgeschützt bei 25 °C 1 h gerührt (Lösung A). Parallel dazu wurden 21 mg (0.03 mmol) des Metallocens Dimethylsilandiyl(2,5-10 dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butyl-phenyl-indenyl)zirkonium-dichlorid bei Raumtemperatur in 1.5 cm³ (7 mmol Al) 30 %iger toluolischer Methylaluminoxan-Lösung¹) gelöst, mit 1.0 cm³ Toluol verdünnt und lichtgeschützt bei 25 °C

Lösung A wurde portionsweise unter Rühren zu 4 g $\mathrm{SiO_2}^{2)}$. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz 10 min nachgerührt. Anschließend wurde Lösung B ebenfalls portionsweise unter Rühren zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz ebenfalls 10 min nach-

- 20 gerührt. Das Verhältnis der Summe Volumen der Lösung A plus Volumen der Lösung B zum Gesamtporenvolumen des Trägermaterials betrug 1.25. Anschließend wurde der Ansatz innerhalb von 4 h bei 40 °C und 10-3 mbar getrocknet. Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.36 Gew% Zr und 9.9
- 25 Gew% Al enthielt.

1 h gerührt (Lösung B).

- 1) Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA
- Silica Typ MS 948 , W.R. Grace, Davison Chemical Devision, Baltimore, Maryland, USA, Porenvolumen 1.6 ml/g, calciniert bei 600 °C

30

Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel la aufgrund der hohen Katalysatoraktivität wurde die Polymerisation nach 30 min abge-

35 Es resultierten 1.8 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 450 g/dm³.

Die Katalysatoraktivität betrug 3.6 kg PP/(g Kat x h).

Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder
Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors er40 gab Belagsfreiheit.

Beispiel 4

Polymerisation:

45 Ein trockener 24 dm³-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 12 dm³ flüssigem Propen, 0.25 Ndm³ Wasserstoff und 50 g Ethylen gefüllt. Als

Scavenger wurden 4 cm3 einer 20 %igen Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 5 min bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 1 g des geträgerten Metallocen-Katalysators aus Beispiel 2b (Trägerung) in 20 cm^3 Ex-5 xsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 65 °C aufgeheizt und das Polymerisationssystem 30 min bei 65 °C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Copolymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 1.35 kg frei fließendes, agglomeratfreies Pulver mit einer 10 Schüttdichte von 445 g/dm3. Das Copolymer enthielt 3.5 Gew.-% statistisch eingebautes Ethylen.

Die Katalysatoraktivität betrug 2.7 kg Copolymer/(g Kat x h). Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

15

Beispiel 5

Polymerisation:

Ein trockener 24 dm3-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und an-20 schließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 12 dm³ flüssigem Propen, 0.25 Ndm³ Wasserstoff und 50 g Ethylen gefüllt. Als Scavenger wurden 4 cm³ einer 20 %igen Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 5 min bei 30°C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 1 g des 25 geträgerten Metallocen-Katalysators aus Beispiel 3 (Trägerung) in 20 cm3 Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 60 °C aufgeheizt und das Polymerisationssystem 30 min bei 60 °C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Copolymer im Vakuum getrocknet. Es re-30 sultierten 1.4 kg frei fließendes, agglomeratfreies Pulver mit einer Schüttdichte von 430 g/dm³. Das Copolymer enthielt 3.3 Gew.-% statistisch eingebautes Ethylen. Die Katalysatoraktivität betrug 2.8 kg Copolymer/(g Kat x h). Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

35

Beispiel 6

Polymerisation:

Ein trockener 24 dm3-Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und an-40 schließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 10 dm3 flüssigem Propen und 5 $\mathrm{Ndm^3}$ Wasserstoff befüllt. Als Scavenger wurden 6 $\mathrm{cm^3}$ einer 20 %igen Triisobutylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 5 min bei 30 °C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 0.5 g des geträgerten Metallocen-Kata-45 lysators aus Beispiel 3 (Trägerung) über eine Druckschleuse mit 2 ${
m dm^3}$ flüssigem Propen in den Reaktor gespült. Es wurde dann auf die Polymerisationstemperatur von 75 °C aufgeheizt (7.5 °C/min, in

situ Vorpolymerisation) und das Polymerisationssystem 1 h bei dieser Temperatur gehalten.

Anschließend wurde der Reaktor auf 10 bar entspannt und mit 25 5 bar Ethylen beaufschlagt. Der Ansatz wurde bei 60 °C 1 h weiterpolymerisiert. Die Polymerisation wurde durch Entgasen gestoppt und das erhaltene Blockopolymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 3.2 kg frei fließendes, agglomeratfreies Pulver mit einer Schüttdichte von 440 g/dm³. Der in der zweiten Polymerisations-

10 stufe hergestellte Kautschuk (Ethylen-Propylen-Copolymer) enthielt 39 Gew.-% Ethylen und zeigte eine Glastemperatur von - 50 °C. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

Vergleichsbeispiel 1a

15

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 57 mg (0.09 mmol) Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)-zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.6 g eines 20 frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.18 Gew% Zr und 9.8 Gew% Al enthielt.

Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierte eine wachs-25 artige Polymermasse, die teilweise an Rührerblättern und Reaktorwänden haften blieb. Auf eine Bestimmung der Polymerisationsaktivität wurde verzichtet.

Vergleichsbeispiel 1b

30

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 114 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiylbis(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)-zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.5-g eines

35 frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.38 Gew% Zr und 9.4 Gew% Al enthielt.

Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a. Es resultierte eine wachs-40 artige Polymermasse, die teilweise an Rührerblättern und Reaktorwänden haften blieb. Auf eine Bestimmung der Polymerisationsaktivität wurde verzichtet. Vergleichsbeispiel 2a

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel la wurde wiederholt, es wurden jedoch 55 5 mg (0.09 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-indenyl)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid verwendet.

Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.17 Gew% Zr und 10.0 Gew% Al enthielt.

10

Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel la.

Es resultierten 1.4 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte $von 445 g/dm^3$.

15

Die Katalysatoraktivität betrug 1.4 kg PP/(g Kat x h). Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belags-

20

Vergleichsbeispiel 2b

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel la wurde wiederholt, es wurden jedoch 110 25 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiyl(2-methyl-indenyl)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.5 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.40 Gew% Zr und 10.1 Gew% Al enthielt.

30 Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.

Es resultierten 2.5 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 400 g/dm^3 .

Die Katalysatoraktivität betrug 2.5 kg PP/(g Kat x h).

35 Das Polymer enthielt 9.5 Gew.-% Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors zeigte Beläge an der Reaktorwand und auf den Rührerblättern.

Vergleichsbeispiel 3a

40

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 67 mg (0.09 mmol) rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.8 g 45 eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.18 Gew% Zr und 9.6 Gew% Al enthielt.

Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1a.

Es resultierten 1.7 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 475 g/dm^3 .

5 Die Katalysatoraktivität betrug 1.7 kg PP/(g Kat x h). Das Polymer war ein frei fließendes Pulver und enthielt weder Feinkornanteile noch Agglomerate. Die Inspektion des Reaktors ergab Belagsfreiheit.

10 Vergleichsbeispiel 3b

Trägerung:

Das Tragerungsbeispiel la wurde wiederholt, es wurden jedoch 134 mg (0.18 mmol) rac-Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert-bu-

15 tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.6 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.37 Gew% Zr und 9.9 Gew% Al enthielt.

Polymerisation:

20 Es wurde verfahren wie in Beispiel la.

Es resultierten 3.2 kg Polypropylen-Pulver mit einer Schüttdichte von 440 g/dm^3 .

Die Katalysatoraktivität betrug 3.2 kg PP/(g Kat x h).

Das Polymer enthielt ca. 5 Gew.-% Agglomerate. Die Inspektion des

25 Reaktors zeigte Beläge an der Reaktorwand und auf den Rührerblättern.

Vergleichsbeispiel 4a

30 Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel 1a wurde wiederholt, es wurden jedoch 44 mg (0.09 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-thiapentalen)-zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.6 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.16 Gew% 35 Zr und 9.5 Gew% Al enthielt.

Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel la. Es resultierte eine wachsartige Polymermasse, die teilweise an Rührerblättern und Reaktor-

40 wänden haften blieb. Auf eine Bestimmung der Polymerisationsaktivität wurde verzichtet.

Vergleichsbeispiel 4b

Trägerung:

Das Trägerungsbeispiel la wurde wiederholt, es wurden jedoch 88 5 mg (0.18 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-4-thiapentalen)zirkoniumdichlorid verwendet. Es wurden 5.7 g eines frei fließenden Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0.39 Gew% Zr und 9.7 Gew% Al enthielt.

10 Polymerisation:

Es wurde verfahren wie in Beispiel la. Es resultierte eine wachsartige Polymermasse, die teilweise an Rührerblättern und Reaktorwänden haften blieb. Auf eine Bestimmung der Polymerisationsaktivität wurde verzichtet.

15 Die in den Beispielen la bis 3 und den Vergleichsbeispielen bei der Trägerung eingesetzten Metallocen-Mengen, die Polymerisationsaktivitäten der Katalysatoren, die Morphologie der erhaltenen Polymere und das jeweilige Ergebnis der Belagsinspektion sind in 20 Tabelle zusammengefaßt.

Zur Beurteilung des Immobilisierungsgrades der Metallocene auf dem Trägermaterial wurde folgendes Extraktionsexperiment durchgeführt:

25 Jeweils 1g der Katalysatoren aus den Beispielen 1a, 1b und den Vergleichsbeispielen 2a, 2b, 3a und 3b wurde jeweils in 20 ml Toluol suspendiert, der Ansatz 30 min bei 50 °C gerührt und anschließend über eine G3-Fritte filtriert. Die jeweilige Farbe des 30 Filtrats ist in Tabelle 1 aufgeführt.

Das Filtrat aus Vergleichsbeispiel 2b wurde analog zu Beispiel la in der Polymerisation eingesetzt. Die anschließende Inspektion des Reaktors ergab einen dünnen, weißen Belag an Rührer und Reak-35 torwänden. Eine Probe des Belags wurde getrocknet und mittels IR-Spektroskopie untersucht. Es handelte sich um isotaktisches Polypropylen.

Die Filtrate aus den Beispielen 1a und 1b und dem Vergleichs-40 beispiel 2a wurden ebenfalls zur Polymerisation eingesetzt. Sie erwiesen sich als polymerisationsinaktiv, die Inspektion des Reaktors zeigte keine Beläge.

Tabelle 1

	Bei-	Metall-	mmol MC	kg PP/(g	Polymer	Belag	Fil-
	spiel	ocen		Kat x h)			trat
5	la	e.g.	0.09	1.7	Pulver	nein	farb-
]					los
	1b	e.g.	0.18	3.1	Pulver	nein	farb-
							los
	2a	e.g.	0.09	1.3	Pulver	nein	
10	2b	e.g.	0.18	2.4	Pulver	nein	
	3	n.e.g. /	0.17 /	3.6	Pulver	nein	
	ļ	e.g.	0.03				
	VB 1a	n.e.g.	0.09	nicht be-	Wachs	ja	1
			1	stimmt		·	
15	VB 1b	n.e.g.	0.18	nicht be-	Wachs	ja	
		İ	1	stimmt			
	VB 2a	n.e.g.	0.09	1.4	Pulver	nein	farb-
					1		los
	VB 2b	n.e.g.	0.18	2.5	Pulver	ja	gelb
20	VB 3a	n.e.g.	0.09	1.7	Pulver	nein	farb-
					1	1	los
	VB 3b	n.e.g.	0.18	3.2	Pulver	jа	gelb
25	VB 4a	n.e.g.	0.09	nicht be-	Wachs	jа	
	· .			stimmt			
	VB 4b	n.e.g.	0.18	nicht be-	Wachs	ja	
	ļ			stimmt			

VB

Vergleichsbeispiel

e.g.

erfindungsgemäß

30 n.e.g.

nicht erfindungsgemäß

35

40

Patentansprüche

1. Verbindung der Formel I,

worin

25

 $30^{\circ}\,\mathrm{M}^{1}$ ein Metall der Gruppe IVb des Periodensystems der Elemente ist,

 R^1 , R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{20} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine OH-Gruppe, eine $N(R^{12})_2$ -Gruppe, wobei R^{12} eine C_1 bis C_{10} -Alkylgruppe oder C_6 bis C_{14} -Arylgruppe ist, oder ein Halogenatom bedeuten,

40 R³, R⁴, R⁶, R⁷, R⁸, R³, R⁴,

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom,
eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, die teilhalogeniert, halogeniert, linear, cyclisch oder verzweigt sein kann, eine Si(R¹³)₃-, N(R¹³)₂-,

SR¹³- oder OR¹³-Gruppe bedeuten, mit R¹³ in der Bedeutung
von R⁴, mit der Maßgabe, daß R³ von Wasserstoff verschie-

den ist, R^{3} ' und R^{4} ' auch cyclisch verbunden sein können, und

eine C₆ bis C₄₀ -Arylgruppe die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R¹⁴ trägt, bedeutet,

15 wobei

20

25

10

R14 ein Halogenatom F,Cl oder Br, ein C₁ bis C₂₀-Alkylrest, ein C₂ bis C₂₀-Alkenylrest, ein C₆ bis C₂₄-Arylrest, ein C₇ bis C₄₀-Arylalkylrest, ein C₇ bis C₄₀-Alkylarylrest, ein C₈ bis C₄₀-Arylalkenylrest wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor, Chlor und/oder Brom halogeniert oder teilhalogeniert sein können, $-N(R^{15})_2$, $-P(R^{15})_2$, $-SR^{15}$, $-OR^{15}$, $-Si(R^{15})_3$, $-[N(R^{15})_3]^+$ oder $-[P(R^{15})_3]^+$ bedeutet mit R^{15} in der Bedeutung von R^4 ,

R16 trotz gleicher Indizierung gleich oder verschieden sein können und die Bedeutung von R14 oder Wasserstoff haben und jeweils benachbarte Reste R16 auch cyclisch verbunden sein können, oder einer oder mehrere der Reste R16 bilden mit den Resten R6 oder R4 und/oder R14 eine cyclische Verknüpfung, mit der Maßgabe, daß R14 auch Wasserstoff sein kann, wenn mindestens einer der Reste R16 von Wasserstoff verschieden ist,

35 R9 eine Verbrückung

40

$$5 - 0 - \frac{R^{10}}{R^{11}}, \frac{R$$

$${}^{20} - {}^{C} + $

 $>_{BR^{10}}$, $>_{AIR^{10}}$, -Ge-, -O-, -S-, $>_{SO}$, $>_{SO_2}$, $>_{NR^{10}}$, $>_{CO}$, $>_{PR^{10}}$ oder $>_{P}(0)R^{10}$.

wobei

30

 R^{10} , R^{11} auch bei gleicher Indizierung, gleich oder verschieden sein können und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{40} -heteroatomhaltige Kohlenwasserstoffruppe, eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe,

35 $-N(R^{17})_2$, $-P(R^{17})_2$, $-SR^{17}$, $-OR^{17}$, $-Si(R^{17})_3$, $-[N(R^{17})_3]^+$ oder $-[P(R^{17})_3]^+$ bedeuten mit R^{17} in der Bedeutung von R^4 , oder R^{10} und R^{11} bilden jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe,

x bedeutet eine ganze Zahl von 0 bis 18,

40 M² bedeutet Silizium, Germanium oder Zinn, und

R⁹ auch zwei Einheiten der Formel I miteinander verknüpfen

bedeutet eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe, die auch mit Resten in der Bedeutung von R³ substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom aus den Gruppen 13, 14, 15 oder 16 des Periodensystems der Elemente enthält.

- Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bei R³, R⁴, R⁶, Rⁿ, RՑ, R³', R⁴' beschriebene
 Kohlenwasserstoffgruppe eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe,
 C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, C₆-C₂₀-Arylgruppe, eine C₁-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₁-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine Cଃ-C₄₀-Arylalkenylgruppe ist.
- Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die bei R¹⁰, R¹¹ beschriebene kohlenstoffhaltige Gruppe eine C₁-C₂₀-Alkyl-, eine C₁-C₁₀-Fluoralkyl-, eine C₁-C₁₀-Alkoxy-, eine C₆-C₁₄-Aryl-, eine C₆-C₁₀-Fluoraryl-, eine C₆-C₁₀-Aryloxy-, eine C₂-C₁₀-Alkenyl-, eine C₇-C₄₀-Arylalkyl-, eine C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenyl-gruppe ist.
- Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die heteroatomhaltigen Kohlenwasserstoffgruppen mindestens ein Element der Gruppen 13 bis 16 des Periodensystems der Elemente enthalten.
- Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch ge kennzeichnet, daß
 - M1 Zirkonium, Hafnium oder Titan ist,
 - ${\bf R^1},~{\bf R^2}$ gleich sind und für Methyl, Dimethylamid, Dibenzyl oder Chlor stehen,
- 30 R^3 , R^3 , gleich oder verschieden sind und eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten,
 - R^9 $R^{10}R^{11}Si=$, $R^{10}R^{11}Ge=$, $R^{10}R^{11}C=$ oder $-(R^{10}R^{11}C-CR^{10}R^{11})-$ bedeutet, wobei R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und Wasser-
- stoff, eine C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffgruppe, insbesondere C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{14} -Aryl bedeuten,
 - R^5 eine C_6 bis C_{20} -Arylgruppe bedeutet, die in para-Position zur Bindungsstelle an den Indenylring einen Substituenten R^{14} trägt, und
- 40 R¹⁴ ein C₁ bis C₁₀-Alkylrest, ein C₂ bis C₁₀-Alkenylrest, ein C₆ bis C₁₈-Arylrest, ein C₇ bis C₂₀-Arylalkylrest, ein C₇ bis C₂₀-Alkylarylrest, ein C₈ bis C₂₀-Arylalkenylrest wobei die Kohlenwasserstoffreste auch mit Fluor und/oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein können, $-NR_2^{15}$, $-P(R^{15})_2$,
- 45 $-SR^{15}$, $-Si(R^{15})_3$, $-[N(R^{15})_3]^+$ oder $-[P(R^{15})_3]^+$ bedeuten, mit R^{15} in der Bedeutung von R^4 ,

- gleich oder verschieden sind und Fluor, Chlor, Wasserstoff, einen C₁ bis C₁₀-Alkylrest, der auch mit Fluor und/oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert sein kann, einen C₆ bis C₁₈-Arylrest oder einen C₂ bis C₁₀-Alkenylrest bedeuten, oder benachbarte Reste R¹⁶ cyclisch verbunden sind,
- bedeutet eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, die auch mit Resten in der Bedeutung von R³ substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe B, Al, Si, Sn, N, P, O oder S enthält.
- Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß
- 15 M¹ Zirkonium ist,

10

- R^1 , R^2 gleich sind und für Methyl oder Chlor stehen, $R^{10}R^{11}Si=$, $R^{10}R^{11}C=$ oder $-(R^{10}R^{11}C-CR^{10}R^{11})-$ ist, worin R^{10} und R^{11} gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Phenyl, Methyl oder Ethyl bedeuten, die Reste, R^4 , R^6 , R^7
- und R⁸ sowie R⁴, Wasserstoff sind,

 eine C₆ bis C₂₀ -Arylgruppe, insbesondere eine Phenyl-,

 Naphthyl- oder Anthracenyl-Gruppe bedeuten, die in paraPosition zur Bindungsstelle an den Indenylring einen

 Substituenten R¹⁴ trägt, wobei R¹⁴ ein SiR₃¹⁵ -Rest , mit

 R¹⁵ in der Bedeutung von R⁴ , oder ein linearer C₁ bis

 C₁₀- Alkylrest, ein verzweigter C₃ bis C₁₀- Alkylrest, ein

 C₂ bis C₁₀- Alkenylrest oder ein verzweigter C₇ bis C₂₀
 Alkylarylrest ist, wobei die Kohlenwasserstoffreste auch
 mit Fluor und/oder Chlor halogeniert oder teilhalogeniert
- sein können,
 eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe
 mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, die auch mit Resten in
 der Bedeutung von R³ substituiert sein kann, und die mindestens ein Heteroatom ausgewählt aus der Gruppe N, P, O
 oder S enthält.
- Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Rest Ra zusammen mit dem Cyclopentadienyl-Grundkörper, an den es gebunden ist, folgende Molekülfragmente bildet

$$R^{\epsilon}$$
 6
 2
 3
 R^{β}
 R^{β}

40

15
$$R^{\delta} \xrightarrow{\begin{array}{c} 6 \\ \times \\ \end{array}} \xrightarrow{\begin{array}{c} 7 \\ \times \\ \end{array}} R^{9}$$

35
$$R^{\delta} \xrightarrow{A} X^{7} \qquad R^{9}$$

$$X \times X^{7} \qquad X^{1} \qquad X^$$

$$R^{\epsilon}$$
 6
 7
 1
 2
 R^{0}
 1
 2
 R^{0}

$$R^{\epsilon} \xrightarrow{6} X^{7} \xrightarrow{R^{9}} 1$$

$$R^{\delta} \xrightarrow{5} \xrightarrow{4} R^{\gamma} \xrightarrow{3} R^{\beta}$$

$$\begin{array}{c|c}
6 & 7 & R^9 \\
X & 7 & 1 \\
5 & X & 3 & R^8
\end{array}$$

$$R^{\epsilon} \xrightarrow{6} X^{7} \xrightarrow{1} R^{9}$$

$$5 \times 4 \xrightarrow{3} R^{\beta}$$

$$R^{\epsilon} \xrightarrow{6} X^{7} \xrightarrow{R^{9}} 1$$

$$R^{\delta} \xrightarrow{5} X^{7} \xrightarrow{1} R^{\beta}$$

wobei die Heteroatomfunktionen X gleich oder verschieden sind und die Bedeutung NR^{λ} , PR^{λ} , N, O oder S haben, die Reste R^{δ} , R^{ϵ} , R^{ζ} und WO 00/44799 R^{λ} Wasserstoff sind oder die Bedeutung von R^3 haben, die Reste R^{α} die Bedeutung von R3' und die Reste R^β die Bedeutung von R4' ha-5 ben.

Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 7, worin

10 \mathbb{R}^3 , \mathbb{R}^3 : Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isobutyl, n-Butyl, s-Butyl,

Wasserstoff, C_1 - bis C_4 -Alkyl, C_6 bis C_{10} -Aryl,

p-methyl-phenyl, p-ethyl-phenyl, p-n-propyl-phenyl, p-R4, R8, R4': R6, R7: R⁵:

15

p-n-Butyl-phenyl, p-tert.-Butyl-phenyl, p-s-butyl-phenyl,

p-Hexyl-phenyl, p-Cyclohexyl-phenyl, p-Trimethylsilylp-pentyl-phenyl,

phenyl, p-Adamantyl-phenyl, p-(F3C)3C-phenyl,

Dimethylsilandiyl, Phenyl (methyl) silandiyl, Diphenylsilandiyl, Dimethylgermandiyl, Ethyliden, 1-Methylethyli. 20 R9:

1,2-Dimethylethyliden, 1,1,2,2-Tetramethylethyliden, Diden, 1,1-Dimethylethyliden,

methylmethyliden, Phenyl(methyl)methyliden, Diphenylme-

25

2-Alkyl-4-azapentalene, 2-Alkyl-5-azapentalene, Ra:

2-Alkyl-N-aryl-4-azapentalene, 2-Alkyl-N-aryl-5-azapenta-

lene, 2-Alkyl-N-aryl-6-azapentalene, 2,5-Dialkyl-4-aza-

pentalene, 2,5-Dialkyl-6-azapentalene, 30

2,5-Dialkyl-N-aryl-4-azapentalene, 2,5-Dialkyl-N-

aryl-6-azapentalene, 2-Alkyl-4-phosphapentalene,

2-Alkyl-5-phosphapentalene, 2-Alkyl-6-phosphapentalene,

2-Alkyl-P-aryl-4-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-

aryl-5-phosphapentalene, 2-Alkyl-P-aryl-6-phosphapenta-35

lene, 2,5-Dialkyl-4-phosphapentalene,

2,5-Dialkyl-6-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-P-

aryl-4-phosphapentalene, 2,5-Dialkyl-p-aryl-6-phosphapen-

talene, 2-Alkyl-4-thiapentalene, 2-Alkyl-5-thiapenta-

lene, 2-Alkyl-6-thiapentalene, 2,5-Dialkyl-4-thiapentalene, 2,5-Dialkyl-6-thiapentalene, 2-Alkyl-4-oxapenta-40

lene, 2-Alkyl-5-oxapentalene, 2-Alkyl-6-oxapentalene,

2,5-Dialkyl-4-oxapentalene oder

bedeuten. 2,5-Dialkyl-6-oxapentalene,

WO 00/44799 53

9. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 bis 8, in der Bedeutung von

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-5 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapenta-
- 15 len) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 20 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-4
- 30 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methyl-4-(4'-methyl-4-xapentalen))
- 35 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 4Q Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-4-dyl-
- 45 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

PCT/EP00/00471

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapenta-

len)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapenta-10 len)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapenta
 - len) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-
- 20 phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethyl-
- 30 phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-ethylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pro-
- 40 pylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-4-(4'-n-propylphenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-4-(4'-n-propylphenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-azapentalen)(2-

- propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapenta10 len)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pro-
- pylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-
- 20 propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pro pylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pro pylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-
- 30 propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-
- 40 (4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-iso-propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

```
56
  Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-
  4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-
  4-(4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
5 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopro-
  pylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopro-
  pylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopro-
10 pylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
  Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-
   (4'-isopropylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-
   (4'-isopropylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopro-
   pylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopro-
   pylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-isopro-
20 pylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-iso-
   propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-iso-
    propylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-
    phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
    Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-
    phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
    Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butyl-
 30 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
    Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-
     (4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
    Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapenta-
     len)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
  35 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-
     (4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
     Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-
     butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
     Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-
  40 butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
     Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-
     methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
     Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-
     4-(4'-n-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
```

45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-bu-

tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

PCT/EP00/00471 WO 00/44799 57

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-nbutylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-nbutylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-butyl-
- 10 phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-nbutylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-nbutylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-
- 20 phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapenta-
- 30 len)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-sbutylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-sbutylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-bu-
- 40 tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-sbutylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

PCT/EP00/00471

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butyl-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-butyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-s-
- 10 butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-s-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-
- 20 (4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapenta-
- 30 len) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapenta-
- 40 len) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-buwo 00/44799 tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

len) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapenta-

- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pen-
- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pen-Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pen-10 tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapenta-

len) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 15 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-
- Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-20 pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapenta
 - len) (2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid 25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pen-

- Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pen-30 tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pen-Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-
- 35 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-npentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pen-Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-pentylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-pen-40 tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-ntylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-npentylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapenta-
- 10 len) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapenta-len) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapenta-
- 20 len) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-he xylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-he xylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-he-xylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl
- 30 hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexyl-phenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-n-
- 40 hexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohe-xylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 5 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-cy-
- 10 clohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)
- 20 hexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohe-xylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohe-xylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-cyclohe-
- 30 xylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-cyclohexylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trime-
- 40 thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tri-methylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tri-methylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

PCT/EP00/00471

- 5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 - Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkonium-
- 10 dichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 15 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-thiapentalen) (2-methyl-4(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-
- 20 (4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trime-thylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-trimethylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-6-oxapentalen) (2-methyl-4-(4'-tri-
- 30 methylsilylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 35 Dimethylsilandiyl (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-5-azapenta-
- 40 len) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl (2,5-dimethyl-4-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
- 45 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ada-mantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-ada-mantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapenta-

len)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

5 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adaman-

10 tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adaman-tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapenta-

len) (2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

- 15 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adaman-
- 20 tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adaman-tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adaman-tylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid
- 25 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-adamantylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-methyl-4-
- 30 (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-azapenta-len)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2-methyl-
- 35 4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-5-azapentalen)(2-methyl-4(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-
- 40 4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-azapentalen)(2-methyl-445 (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

```
Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapenta-
  len) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)
  zirkoniumdichlorid
  Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapenta-
5 len) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)
  zirkoniumdichlorid
  Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-thiapenta-
  len) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-inde-
  nyl) zirkoniumdichlorid
10 Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-thiapenta-
  len) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-inde-
  nyl) zirkoniumdichlorid
  Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-thiapenta-
  1en) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-inde-
15 nyl)zirkoniumdichlorid
  Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-thiapenta-
   len) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)
   zirkoniumdichlorid
  Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-thiapenta-
20 len)(2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl)
   zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl (2-methyl-4-oxapenta-
   len) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-inde-
   nyl)zirkoniumdichlorid
25 Dimethylsilandiyl (2-methyl-5-oxapenta-
   len) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-inde-
   nyl)zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-6-oxapenta-
   len) (2-methyl-4-(4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-inde-
30 nvl)zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-
   (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-
   (4'-tris(trifluormethyl)methylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
35 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-bu-
   tylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl (2-methyl-5,6-di-hydro-4-azapenta-
   len) (2-ethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-azapentalen)(2-ethyl-4-(4'-tert-bu-
40 tylphenyl-tetrahydroindenyl) zirkoniumdichlorid
   Dimethylsilandiyl(2-methyl-5-azapentalen)(2-n-butyl-4-(4'-tert-
   butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
   Ethyliden (2-methyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphe-
   nyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
45 Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-trimethylsilyl-4-azapenta-
   len) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid
```

Dimethylsilandiyl(2-methyl-N-tolyl-5-azapentalen)(2-n-propyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylgermyldiyl (2-methyl-N-phenyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid 5 Methylethyliden(2,5-dimethyl-4-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tertbutylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-di-iso-propyl-6-azapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)(2,6-10 dimethyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapentalen) (2-methyl-4-(6'-tert-butylnaphthyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2,5-dimethyl-N-phenyl-6-azapenta-

15 len) (2-methyl-4-(6'-tert-butylanthracenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-phosphapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Diphenylsilandiy1(2-methyl-5-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-

20 butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Methylphenylsilandiyl (2-methyl-6-thiapentalen) (2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid Methyliden(2,5-dimethyl-4-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

25 Dimethylmethyliden(2,5-dimethyl-6-thiapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Diphenylsilandiy1(2,5-dimethyl-4-oxapentalen)(2-methyl-4-(4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid Diphenylsilandiyl(2,5-dimethyl-6-oxapentalen)(2-methyl-4-30 (4'-tert-butylphenyl-indenyl) zirkoniumdichlorid

und die entsprechenden in 2- und / oder in 2,5-Position mit Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, Isobutyl, n-Butyl und s-Butyl substituierten Homologen der vorstehend genannten Verbindungen.

35

- 10. Verwendung einer Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Polyolefinen.
- 11. Katalysatorsystem enthaltend mindestens ein Metallocen der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, mindestens einen 40 Cokatalysator, mindestens einen Träger.
 - 12. Katalysatorsystem gemäß Anspruch 11, zusätzlich enthaltend mindestens eine weitere Additivkomponente.

PCT/EP00/00471 WO 00/44799 66

13. Verwendung einer Verbindung der Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung eines Katalysatorsystems gemäß einem der Ansprüche 11 oder 12.

- 5 14. Verwendung des Katalysatorsystems gemäß Anspruch 11 oder 12 in der Herstellung von Polyolefinen.
- 15. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation von einem oder mehreren Olefinen in Gegenwart eines
 10 Katalysatorsystems gemäß Anspruch 11 oder 12.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intel anal Application No PCT/EP 00/00471

CLABSIFIC C 7	COSF10/06 COSF4/642 CO7F17/0	00	
	international Patent Classification (IPC) or to both national classifica	ation and IPC	
mum door C 7	EARCHED sumentation searched (classification system followed by classification (COSF CO7F	on symbols)	
umentatio	on searched other than minimum documentation to the extent that s	such documents are included	in the fields searched
etronio de	ate base consulted during the International search (name of data be	se and, where practical, sea	roh terms used)
	,		
DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
ategory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	elevant passages	New York to State 1975
	EWEN, JOHN A. ET AL: "Polymeri: Catalysts with Cyclopentadienyl Ring-Fused to Pyrrole and Thioph Heterocycles" J. AM. CHEM. SOC. (1998), 120(4 10786-10787, XP000907012 figure 2; example 5; table 1	hene	1-15
A	WO 98 22486 A (MONTELL TECHNOLO V., NETH.; EWEN, JOHN A.; ELDER, J.;) 28 May 1998 (1998-05-28) cited in the application examples 15,16	GY CO. B. MICHAEL	1-15
Fι	uther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family n	nembers are listed in annex.
*Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority dalm(s) or which is oked to establish the publication date of another elation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means **It is a possible of the art which or other ments, such comments, such comments are not within an oral disclosure, use, exhibition or other means.		published after the international filing date and not in conflict with the application but stand the principle or theory underlying the articular relevance; the claimed invention sidered novel or cannot be considered to rentive step when the document is taken alone articular relevance; the claimed invention sidered to involve an inventive step when the combined with one or more other such docu- combination being obvious to a person skilled miber of the same patent family	
late	or than the priority date claimed the actual completion of the international search		the international search report 1 3, 06, 2000
 	26 May 2000		
Name a	nd mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,	Authorized officer	_

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP 00/00471

INTERNATIONAL SEARCH	
	of item 1 of first sheet)
Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continual This international search report has not been established in respect of certain claims un	HOU OI HOUSE
dain claims were found unsearch	17(2)(a) for the following reasons.
Observations where certain	ider Article 17(2)(2)
This international search report has not been established. 1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this international searched by the searched by the searched by the searched by this international searched by the searched	therity namely:
This international searched by this	Authority,
Claims Nos.: which matter not required to be seen	
1. Claims they relate to subject the	
·	-to to such
- 40 15 (partially)	the prescribed requirements to seem
Claims Nos. 1-7, 10-13 (parties do not o	comply with the pro-
2. Claiment of the international application district out, s	specifically.
2. Claims Nos. 1-7, 10-15 (partially) 2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not of an extent that no meaningful international search can be carried out, so an extent that no meaningful international search Can be carried out, so an extent that no meaningful international search Can be carried out, so an extent that no meaningful international search Can be carried out, so an extent that no meaningful international search Can be carried out, so an extent that no meaningful international search can be carried out, so an extent that no meaningful international search can be carried out, so an extent that no meaningful international search can be carried out, so an extent that no meaningful international search can be carried out, so an extent that no meaningful international search can be carried out, so an extent that no meaningful international search can be carried out, so an extent that no meaningful international search can be carried out, so an extent that no meaningful international search can be carried out, so an extent that no meaningful international search can be carried out, so an extent that no meaningful international search can be carried out, so an extent that no meaningful international search can be carried out.	TUSA/210
on extent that no meaning the annual MATTER	PC 1/10/12
- montal Silectivity	
See supplemental strains	1 6 4(9)
	and third sentences of Rule 0.4(a).
andance	with the second and discount
See supplementarion Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance	- cheet)
3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of the country of inventions in this interpretation).	of item 2 of first sheet,
Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of This International Searching Authority found multiple inventions in this international Searching Authority found multiple inventions.)	ligation, as follows:
Observations where unity of investigations in this interest in this interest in this interest in the interest	emational application
Box II Observed a series found multiple inventions in	
1-1-mational Searching Authority	
This intermed	
	·
	a covers all
As all required additional search fees were timely paid by the sea	international search report covers
had by the	he applicant, this international
As all required additional search fees were timely paid by the searchable claims. As all searchable claims could be searched without effort justify. As all searchable claims could be searched without effort justify.	i and invite payment
As all required additional scare	strianal fee, this Authority and not many
As all requirements. Searchable claims.	ying an additional and a second a second and
a selections could be searched without the	is international search report
As all searchable claims	he said by the applicant, this interior
2. As all search additional fee. of any additional fee.	ally claims Nos.:
2. As all searchable claims could be searched without effort justify of any additional fee. As only some of the required additional search fees were tire covers only those claims for which fees were paid, specifications.	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,
3. As only some claims for which	·
COVERS CALL	
	\ \frac{1}{2}
	etional search report is
	Consequently, this international services
No required additional search fees were timely paid by the restricted to the invention first mentioned in the claims;	ne applicant. Consequently, this international search report is it is covered by claims Nos.:
additional search fees were times, but the claims,	It is covered as
4. No required additional first mentioned in a serieted to the invention first mentioned in	1
I CSULTON	
	an protest.
	accompanied by the applicant & process
distangl search fees we	re accompanied by the applicant's protest. payment of additional search fees.
The additions of the remained the r	payment of additionary
Remark on Protest No protest accompanied the I	
(1) (July 1992)	

Form PCT/ISA/210 (continuation of first sheet (1)) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP00/00471

ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210

Continuation of box 1.2

Claims Nos. 1-7, 10-15 (partially)

Present patent claims 1-7, 10-15 relate to a disproportionately large number of possible compounds and methods of which only a small portion are supported in the description according to the terms of Article 6 PCT and can be considered disclosed according to the terms of Article 5 PCT. In the present case, the patent claims lack the appropriate support and the patent application lacks the required disclosure to such an extent that a meaningful search encompassing the entire scope of protection sought seems impossible. For this reason, the search was restricted to parts of the claims that seemed to be supported and disclosed according to the above mentioned terms, i.e. those parts relating to the compounds found in patent claims 8 and 9.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). EPO policy, when acting as an International Preliminary Examining Authority, is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case, irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report (Article 19 PCT) or during any Chapter II procedure whereby the applicant provides new claims.

Form PCT/ISA/210

INTERNATIONAL SEARCH RI Information on patent tamily members Patent document cited in search report WO 9822486 A 28-05-1998	Patent family member(a) AU 5321698 A CN 1244201 A EP 9938491 A EP 992352 A NO 992352 A PL 333462 A	Publication No 20/00471 Publication date 10-06-1998 09-02-2000 01-09-1999 08-07-1999 20-12-1999

inter inales Aktenzeichen
PCT/EP 00/00471

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT	inter. inales Aktenzeichen
DECHERCHENDER	PCT/EP 00/00471
TIONALER RECALL	110.72
INTERNATION	
TANDES 7 - 17 (A)	
SAMMELDUNGSGEGENSTANDES CO7F17/90	
KI ASSIFIZIERUNG DES ALLE	
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES CO7F17/90 C08F4/642 C08F10/96 C08F4/642	IPK
A. KLASSIFIZIEROS TO COS F10/00 I PK 7 Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der II Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der II Nach der Internationalen Patentidassifikationsystem und Klassifikationasymbole)	
han Patenticlessification (PK)	
Nach der Internationalen Patentidassifikation (Nach der Internationalen Patentidassifikation (Nach der Internationalen Patentidassifikation (Nach der Internationalen (Nach der Internationalen Patentidassifikation (Nach der Internationalen (Nach	
Nach der Internation B. RECHERCHIERTE GEBIETE B. RECHERCHIERTE GEBIETE B. Recherchierte Gebiete Klassifikationssystem und Klassifikationssystem und Klassifikationssyntheter Recherchierte Gebiete Reche	Called Call
Recherohlerter Minds CO7F	r die recherchierten Gebiete
B. RECHERCHIERTE des Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem). Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem). Recherchierte Aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter Wahrend der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbark (Name der Daten	wendete Suchbegriffe)
der Daten	mbank undevti. verweite
Recherors Detembank (Name des	
- Recherche konsultierts elektronische	
Mahrend der internationalen	
11.00	
	Betr. Anspruch Nr.
	monden Teile
UNTERLAGEN Annabe der in Belt	Araoht kommen
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie* Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Beitre (Ausgebeite) Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Beitre (Ausgebeite) Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Beitre (Ausgebeite) Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Beitre (Ausgebeite) Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Beitre (Ausgebeite) Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Beitre (Ausgebeite) Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Beitre (Ausgebeite) Bezeichnung der Veröffentlichung (Ausgebeite) Bezeichnung der Veröffentlichung (Ausgebeite) Bezeichnung der Veröffentlichung (Ausgebeite) Bezeichnung (Ausgebeite	1-15
C. ALS WESSIAMUNG der Veröffenbiorium	
C. ALS Tree Bezeichnung der Verbrestung der Ve	ids \
JOHN A. ET AL.	
A EWEN, JOHN A. El AL. Catalysts with Cyclopentadienyl Ligam Catalysts with Cyclopentadienyl Ligam Catalysts with Cyclopentadienyl Ligam EWEN, JOHN A. El AL. Cyclopentadienyl Ligam EWEN, JOHN A. El AL. Cyclopentadienyl Ligam EWEN, JOHN A. El AL. EVENTACION (1998), 120(41),	
Cataly Sused to pyriols	. 1
J. AM. CHEM. SOC. (1990) J. AM. CHEM. SOC. (1990) J. AM. CHEM. SOC. (1990) APPROXIMATE TO THE TECHNOLOGY COMMENTS TO THE TECHN	1-15
10786-10787 , April 5; labelle	
Abbildung 2; Beispiel 3, Abbildung 2; Beispiel 3, Abbildung 2; Beispiel 3, WO 98 22486 A (MONTELL TECHNOLOGY CO	0. B.
MONIEL TIDER MICH	HAEL
A WO 98 22486 A (1904) A.; ELDEN, JOHN A.; ELDEN, V., NETH.; EWEN, J.; JOHN A.; ELDEN, V., NETH.; EWEN, J., V., W., JOHN A.; ELDEN, V., V., W., W., W., W., W., W., W., W., W., W	
A V. NETH .: 1998 (1998-05-25)	•
1 J.) L. amolding et "	
J.;) 28. Mai 1998 (15) J.;) 28. Mai 1998 (15) in der Anmeldung erwähnt in der Anmeldung 15,16 Beispiele 15,16	
Beispiele	
	Y Siehe Anhang Patentiamilie
	X Siehe Annang
Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu weitere Veröffentlichungen :	X Siehe Anhang Patentfamilie T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldung nicht kolkidiert, sondern nur zum Veräfändnis des der Anmeldung zugnundeliegenden Prinzipe oder der ihr zugnundeliegenden Erfindung zugnundeliegenden Prinzipe oder der ihr zugnundeliegenden Theorie angegeben ist Theories angegeben ist Theories angegeben ist Theories angegeben ist
Veröffentlichungen sind dei 7 5 mm	
Tanhok Collins	oder dem Priorization oder der filt zug- Anmeldung nicht koäldiert, sondern prinzips oder der filt zug- Anmeldung zugrundelegenden Prinzips oder der filt zug- Erfindung zugrundelegenden Prinzips oder der filt zug- Erfindung zugrunden ist. "Veröffertlichung von besonderer Bedeutung nicht als neu oder auf kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung werden kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung zugen die besanspruchte Erfindung dersicher Tätigkeit benutzer Bedeutung zugen die besanspruchtet
Besondere Kategorien von angege Besondere Kategorien von angege Besondere Stand der letter ist A" Veröffentlichung, die den aflgemeinen Stand der letter ist aber nicht als besonders bedeutsam anzusahen ist aber nicht als besonders bedeutsam anzusahen ist Besondere Kategorien von angege Besondere Stand der letter ist Besondere	Theorie argument of the state o
A Veroniciate als Description	
aberes Dokument, das jedoor worden ist	
"A" Veröffentuck als besonders souther an oder nach der nach der nach der nach der nach der seinen het als bedoch erst am oder nach der seinen seiner Ammeldedamm veröffentlicht worden ist Ammeldedamm veröffentlicht er Prioritäts anspruch zweifelhaft einer Ammeldedamm veröffentlichtung, die geeignet ist, einen Prioritäts einen der werde veröffentlichtung, die geeignet ist, einen Prioritäts einen belegt werde veröffentlichtung belegt werde veröffentlichtung belegt werde seinem anderen des veröffentlichtungs bezieht under die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie angegebe	
"L" Veröffent zu lassen, oder bericht genannten	Veröffentlichungen der einen Fachmann Patentiamilie ist
anderen an Francisco Anderes	diese Veinner
eoil oder the sus ess sich auf eine mündliche Offenbaumen bezieht veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Anmeldedzum, aber nach eine Benutzung, eine Ausatsilung oder andere Maßnahmen bezieht eine Benutzung, die vor dem internationalen Anmeldedzum, aber nach er Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedzum, aber nach eine Benutzung die vor dem internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen 1 3 06. 2000
oo Veroners and series of the veroff of the	ADSOLUTE TO THE PARTY OF THE PA
Veröffentlichung, die sich zu veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmekledzum, eine Berutzung, eine Ausstellung oder ander eine Professionalen Anmekledzum, professionalen Professionalen Professionalen internationalen Recherche Datum des Absohlusses der Internationalen Recherche	
Sahun des Absohlusses der mier	
	Bevolimächtigter Bedienstater
26. Mai 2000	
beenhiff der internationalen Heccientiaan 2	parry, J
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehorde Europaisches Patentamt, P.B. 5518 Patentiaan 2 Europaisches Patentamt, P.B. 5518 Patentiaan 2 2250 HV Rijawijk 2250 HV Rijawijk 2250 HV Rijawijk 2250 HV Rijawijk	
Tel. (+31-70) 340-2016 Fax: (+31-70) 340-3016	

In etionales Aktenzeiohen PCT/EP 00/00471

'	70,70
INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwies	14.2 auf Blatt 1)
HECHENBERICH	warung yon Punkt 2 aur 2
TOWAL ER RECHEROITE	on haben (Fortsetzung
INTERNATIONALE.	1811
tio sich als nicht recher	
den Ansprüchen, die ste	erstellt:
Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als Normannen Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als Normannen Recher Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recher	rchenberium
Feld I Berneriche kein House	
Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestellt. 1. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht v	tinh.
47(2)a) wurde aus 1019	emflichtet ist, namion
Gemäß Artikel 17(27)	/mp.bin.z.
Tu deren Recherche die	
Americhe Nr.	
1. Anstrue side side auf Gogo Tu	
Was a second sec	
	anisprechen,
,	A forderungen so werny
1 (teilweise)	schriebenen Arrow
1-7 10-15 Letter beziehen, die den vorst.	nāmlich
Associationalen Anmeldura durchgeführt werder	
Anspruche No.	
1-7, 10-15 (teilweise) 1-7, 10-15 (teilweise) 2. X Anaproche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorges weil sie sich auf Teile der internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann. I daß eine sinnvolle internationale Recherche ANGABEN PCT/ISA/210 siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210	
+7h (all no	1
siehe Lusace	e or sind.
	Denel 6.4 a) abgelatit bir.
1	d Salz 2 und 3 der Hage.
the right enterprechenge	8 0
3. Anaproche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechene Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Forts	and Blatt 1)
Ansprüche Nr. Ashei um abhängige Auth	yon Punkt 3 aur olum
3. Weil es sion dasser	erzung von
Einheitlichkeit der Einhaus	Frindungen enthalt.
hei mangelnder Elitter	nmeldung mehrera
3. Weil es sich date. Feld II Bernerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Forts Die internationale Recherchenbehörde hat testgestellt, daß diese internationale Ar	
Falu II	
Sangle Recherchenberror	
Die internation	1
Da der Anmeider alle erforderlichen zupätzlichen Recherchengebühre Da der Anmeider alle erforderlichen zupätzlichen Recherchierbaren Ansprüch internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren ansprüch	hankt sich dieser
	entrichtet hat, erstreunt
L-anabūhr	en rechtzenig er inn
Da der Anmeider alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebung internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Anaprüch internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Anaprüch	18.
alle erforderlichen zusaum erherchierbergt	worden konnte, der eine
De der Anmelder aller Denherchenbericht aus	twend durchgeführt Weit Gebühr aufgefordert.
1internationals house	Arbeits Burwallung einer Bold 100
hat die Benoles	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Rechercheitigsprücht zusätzlichen Rechercheitigsprücht auf alle recherchierbaren Ansprücht auf alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen / 2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen / zusätzliche Recherchengebühr gerechttertigt hätte, hat die Behörde	
Da für alle fecherchengeburn gen	eratrockt sich dieser
2. Zusätzliche (100	archizeitig entriohlet nat,
zusätzlichen Recht	DITE TO AND THE PROPERTY OF TH
aining der erforderlichen Ansprüche, für die	Gebühren entre
Oe der Anmelder nur einer eine nur auf auf	Gebühren enuran
	Gebühren enurom
3. internationale Head	Gebühren enurom
Ansprüche Nr.	1
Ansprüche Nr.	• •
4. Der Anmelder hat die erfordertichen zusätzlichen Recherchens chen berühren beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen	gebûhren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recher- zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen er-
4. Der Anmelder hat die erfordertichen zusätzlichen Recherchens chen berühren beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen	gebûhren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recher- zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen er-
4. Der Anmelder hat die erfordertichen zusätzlichen Recherchen chenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen	gebûhren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recher- zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in tolgenden Ansprüchen er-
4. Der Anmelder hat die erfordertichen zusätzlichen Recherchenschen chenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen faßt:	gebûhren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recher- zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in tolgenden Ansprüchen er- zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in tolgenden Ansprüchen er-
4. Der Anmelder hat die erfordertichen zusätzlichen Recherchenschen chenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen faßt:	gebûhren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recher- zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in tolgenden Ansprüchen er- zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in tolgenden Ansprüchen er-
4. Der Anmelder hat die ertordertichen zusätzlichen Recherchen chenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen taßt:	gebûhren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recher- zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in tolgenden Ansprüchen er- zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in tolgenden Ansprüchen er-
4. Der Anmelder hat die ertordertichen zusätzlichen Recherchen chenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen taßt:	gebûhren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recher- zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in tolgenden Ansprüchen er- zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in tolgenden Ansprüchen er-
4. Der Anmelder hat die erfordertichen zusätztichen Recherchen chen beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen taßt:	gebûhren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recher- zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in tolgenden Ansprüchen er- zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in tolgenden Ansprüchen er-
4. Der Anmelder hat die erfordertichen zusätzlichen Recherchenschen den den Ansprüchen staßt:	gebûhren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recher- zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in tolgenden Ansprüchen er-
4. Der Anmelder hat die erfordertichen zusätztichen Recherchen chen beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen taßt:	gebûhren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recher- zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in tolgenden Ansprüchen er- zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in tolgenden Ansprüchen er-
4. Der Anmelder hat die erfordertichen zusätztichen Recherchen chen beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen taßt:	gebûhren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recher- zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in tolgenden Ansprüchen er- zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in tolgenden Ansprüchen er-

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/00471

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld 1.2

Ansprüche Nr.: 1-7, 10-15 (teilweise)

Die geltenden Patentansprüche 1-7, 10-15 beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen und Verfahren, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützen und als im Sinne von Art.5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend, die Verbindungen die in Patentansprüche 8 und 9 gefunden werden.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentanprüche vorlegt.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seben Patentfarrille gehören

Intern :elee Aktenzeichen
PCT/EP 00/00471

Angaben to volume			Dittion dos	
Im Recherchenbericht	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
angeführtes Patentdokument WO 9822486 A	28-05-1998	AU 5321698 A CN 1244201 A EP 0938491 A NO 992352 A PL 333462 A	10-06-1998 09-02-2000 01-09-1999 08-07-1999 20-12-1999	

WO0044799 A1

ORGANOMETAL COMPOUND, CATALYST SYSTEM CONTAINING SAID ORGANOMETAL COMPOUND AND ITS USE

TARGOR GMBH

Inventor(s):SCHOTTEK, Jörg ;KRATZER, Roland ;WINTER, Andreas ;FRAAIJE, Volker ;BREKNER, Michael-Joachim ;OBERHOFF, Markus

Application No. EP0000471 EP, Filed 20000122, A1 Published 20000803

Abstract: The invention relates to specifically substituted metallocenes and to corresponding highly active supported catalyst systems. According to the invention, said catalyst systems are used for olefin polymerization. The invention also relates to a method for producing said systems and to polymers produced with said supported catalyst systems.

Int'l Class: C08F01006; C08F004642 C07F01700

Priority: DE 199 03 306.4 19990128

Designated States: BR JP US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

Patents Cited:

WO9822486 (AD) [0]

Non-Patent Citations:

• EWEN, JOHN A. ET AL: "Polymerization Catalysts with Cyclopentadienyl Ligands Ring-Fused to Pyrrole and Thiophene Heterocycles" J. AM. CHEM. SOC. (1998), 120(41), 10786-10787, XP000907012

Patents Citing This One (2):

EP1178997B1 20030305 Dow Global Technologies Inc.

DI-AND TRI-HETEROATOM SUBSTITUTED INDENYL METAL COMPLEXES

EP1178997A1 20020213 THE DOW CHEMICAL COMPANY

DI-AND TRI-HETEROATOM SUBSTITUTED INDENYL METAL COMPLEXES